

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-033959

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08F299/06
// H05K 3/28

(21)Application number : 11-203020

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.1999

(72)Inventor : YOSHITAKE JUNYA
MIYAGAWA KENJI
SEKO KENJI

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin composition excellent in photosensitivity and workability.

SOLUTION: The photosensitive resin composition contains (A) an unsaturated group-containing urethane resin having 20–300 mgKOH/g acid value, 0.2–5.0 mol/kg unsaturation degree and a number average molecular weight of 400–100,000 and (B) a photopolymerization initiator. The urethane resin A is obtained by allowing (a) a hydroxyl-containing unsaturated resin to react with (b) a carboxyl-containing diol compound, (c) a diisocyanate compound and, optionally, (d) a polyol compound. The hydroxyl-containing unsaturated resin (a) is obtained by allowing 1 mol epoxy group of a diepoxide a to react with 0.8–1.2 mol ethylenic unsaturated carboxylic acid containing one carboxyl group and one ethylenic unsaturated group on the average in one molecule and having a number average molecular weight of 72–1,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-33959

(P2001-33959A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
G 03 F 7/027	5 1 5	G 03 F 7/027	5 1 5 2 H 0 2 5
	5 1 3		5 1 3 4 J 0 2 7
C 08 F 299/06		C 08 F 299/06	5 E 3 1 4
// H 05 K 3/28		H 05 K 3/28	D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願平11-203020

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(22)出願日 平成11年7月16日(1999.7.16)

(72)発明者 吉武 淳也

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 宮川 壽次

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 瀬古 健治

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトレジスト用感光性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 感光性及び加工性に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】下記成分

(A) (a) ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72~1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8~1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、(b) カルボキシル基含有ジオール化合物、(c) ジイソシアネート化合物及び(d) 必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる酸価20~300mg KOH/g、不飽和度0.2~5.0モル/kg及び数平均分子量400~100,000の不飽和基含有ウレタン樹脂及び(B)光重合開始剤を含有することを特徴とするフォトレジスト用感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分

(A) (a) ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72～1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8～1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、(b) カルボキシル基含有ジオール化合物、(c) ジイソシアネート化合物及び(d) 必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる酸価20～300mgKOH/g、不飽和度0.2～5.0モル/kg及び数平均分子量400～100,000の不飽和基含有ウレタン樹脂及び(B) 光重合開始剤を含有することを特徴とするフォトレジスト用感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (1) 基材上に請求項1に記載のフォトレジスト用感光性樹脂被膜を形成する工程、(2) 基材上に形成されたフォトレジスト用感光性樹脂被膜表面に所望のレジスト被膜(画像)が得られるようにレーザー光線で直接もしくは光線でネガマスクを通して感光して硬化させる工程、(3) 上記(2)工程で形成されたレジスト被膜をアルカリ現像処理して基板上にレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフォトレジストに用いる感光性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、銅などの金属、ITOなどの導電性金属酸化物により形成される導電回路や電極パターン等の基板を製造するために用いる感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 近年、感光性樹脂組成物は、フォトレジスト、平板ないし凸版用製版材、オフセット印刷用PS版、情報記録材料、レリーフ像作製材料など多種の用途に広く使われてきている。従来、プリント配線基板などの導体回路を形成するため、感光性レジストを塗布した基板に、露光/現像によりレジストパターンを形成した後、エッチングにより不要部分を除去することが行われている。

【0003】 このような感光性レジスト組成物としては、例えば、カルボキシル基を有する不飽和樹脂を用いて、希アルカリで現像できる感光性レジスト組成物(例えば特開平3-223759号公報参照)が公知である。上記したカルボキシル基含有不飽和樹脂は、通常、該公報にも記載されるようにアクリル酸のようなカルボキシル基含有不飽和モノマーを(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとラジカル共重合反応させてポリカルボン酸樹脂を製造したのち、該樹脂とグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーとを付加反応させることにより製造されている。しか

しながら、該感光性レジスト組成物により形成されたレジストパターン被膜は、柔軟性や耐衝撃性等の機械的な被膜物性が劣る、このために例えば、基板をローラー等により搬送して現像している間にレジストパターン被膜がローラーにより傷ついたり、剥がれたりするといった問題や、また、銅張積層板基材の厚さが0.3mm以下の薄い基板に従来の感光性樹脂組成物を塗装した場合には、輸送中に膜折れなどの不良品が多くなるなどの問題があった。また、感光性樹脂組成物として特開平7-417

10 08号公報に水溶性または水分散性の酸基及びエチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂及び非水溶性光重合開始剤を含有する電着塗料組成物が開示されている。この組成物で形成されるレジストパターンは上記した問題点はほぼ改良されるが、該樹脂中の光反応性基は分子末端にしか存在しないので光に対する感度が低下すること、また未硬化膜をタックレスにするため樹脂を高分子量化させて使用するので樹脂中の不飽和基濃度が低くなり光に対する感度が低下するといった問題が生じる。

【0004】

20 【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した問題点のない、感光性樹脂組成物を得るために鋭意研究を重ねた結果、特定の合成法により製造されたカルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂と光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂被膜は、柔軟性、耐衝撃性等の機械的性能が良好でローラーによるパターンの破損及び輸送中の膜折れなどの問題がなく、しかも高感度であるということを見出し、本発明を完成するに至った。かくして、本発明に従えば、

1、下記成分

30 (A) (a) ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72～1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8～1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、(b) カルボキシル基含有ジオール化合物、(c) ジイソシアネート化合物及び(d) 必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる酸価20～300mgKOH/g、不飽和度0.2～5.0モル/kg及び数平均分子量400～100,000の不飽和基含有ウレタン樹脂及び(B) 光重合開始剤を含有することを特徴とするフォトレジスト用感光性樹脂組成物、

40 2、(1) 基材上に請求項1に記載のフォトレジスト用感光性樹脂被膜を形成する工程、(2) 基材上に形成されたフォトレジスト用感光性樹脂被膜表面に所望のレジスト被膜(画像)が得られるようにレーザー光線で直接もしくは光線でネガマスクを通して感光して硬化させる工程、(3) 上記(2)工程で形成されたレジスト被膜をアルカリ現像処理して基板上にレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法に係わる。以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発

明の感光性樹脂組成物において、不飽和基含有ウレタン樹脂（A）を製造するための水酸基含有不飽和樹脂

(a) は、ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量が72～1000、好ましくは72～600のエチレン性不飽和カルボン酸0.8～1.2モル、好ましくは0.9～1.1モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂(a)である。エチレン性不飽和カルボン酸の数平均分子量が72未満になると入手し難くなり、一方1000を超えると樹脂(a)中の不飽和基濃度が小さくなりレジスト等の感度が低下するので好ましくない。また、反応させるエチレン性不飽和カルボン酸の割合が0.8モル未満になると高分子量化するために未露光部分の被膜が現像液により溶解除去できないために繊細なレジストパターン被膜が形成できず、一方、1.2モルを超えると未反応の該エチレン性不飽和カルボン酸が被膜中に残るので好ましくない。水酸基含有不飽和樹脂(a)で使用されるジエポキシドは、従来から公知の脂環族型エポキシ基（脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基、脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基）、脂肪族型エポキシ基（直鎖状炭化水素上にあるエポキシ基）をエポキシ基とし、このエポキシ基を1分子中に平均2個有するものである。このエポキシ基は同一もしくは異なって含有していても構わない。該ジエポキシドとしては、数平均分子量が160～2,000、特に200～1000のものが好ましい。数平均分子量が160未満のものは入手し難く、一方2,000を超えるものは樹脂(a)中の不飽和基濃度が小さくなりレジスト等の感度が低下するので好ましくない。上記したジエポキシドとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノールのジグリジルエーテル化合物；セロキサイド2021、セロキサイド2080、セロキサイド3000、エポリードNT212、エポリードNT214、エポリードNT228、エポリードCDM（以上、ダイセル化学工業社製、商品名）；デナコールEX-201、デナコールEX-211、デナコールEX-212、デナコールEX-810、デナコールEX-850、デナコールEX-821、デナコールEX-830、デナコールEX-841、デナコールEX-861、デナコールEX-911、デナコールEX-941、デナコールEX-920、デナコールEX-931、デナコールEX-992、デナコールEX-701、デナコールEX-721、デナコールEX-203、デナコールEX-711（以上、ナガセ化成工業社製、商品名）などを挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。また、ジエポキシドと反応させるエチレン性不飽和カルボン酸は、1分子中にエチレン性不飽和基を平均1個有し、そして数平均分子量が72～1000、特に72～300のものが好ましい。数平均分子量が72未満のものは入手し難く、一方1000を超えるものはレジ

スト等の感度が悪くなるので好ましくない。該エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸；アロニックスM-5300、アロニックスM-5400、アロニックスM-5600（以上、東亞合成社製、商品名）；ビスコート#2000、ビスコート#2100、ビスコート#2150、ビスコート#2180（以上、大阪有機化学工業社製、商品名）などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらのものは単独もしくは2種以上のものを組み合わせて使用することができる。これらの中でも特に(メタ)アクリル酸を使用すると不飽和濃度が高く、高感度化になるのでこのものを使用することが好ましい。ジエポキシドとエチレン性不飽和樹脂との反応は、両者の混合物又はこの混合物を必要に応じて実質的に不活性な有機溶剤に溶解もしくは分散した有機溶剤溶液に必要に応じて酸基とエポキシ基との反応触媒を配合し、公知の反応条件、例えば、通常反応温度約50～約300℃、好ましくは約60～約200℃の温度範囲内で、約10分間～約50時間、約20分間～24時間の範囲内で反応させることができる。また、該反応はエチレン性不飽和がラジカル重合反応を起こさないように、例えば、酸素雰囲気で行うことが好ましい。該反応触媒としては、従来から公知の酸基とエポキシ基との反応触媒、例えば、テトラブチルアンモニウムプロマイド等の触媒を使用することができる。該触媒は、通常、両成分の配合量100重量部に対して約0.01～10重量部、好ましくは約0.05～5重量部の範囲で使用することができる。また、上記した有機溶剤としては、エポキシ基、エチレン性不飽和基、イソシアネート基などの官能基と実質的に反応しない不活性なものを使用することが好ましい。このものとしては、具体的には、例えば、炭化水素系として、ベンゼン、トルエン、キシレン等、ケトン系として、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサン等、エステル系として、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール等を挙げることができる。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の製造で使用されるカルボキシル基含有ジオール(b)は、1分子中に平均約1個以上のカルボキシル基と1分子中に平均約2個の水酸基を含有する化合物であり、このものの具体例としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール吉草酸などを挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。これらの中でも特にジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸は有機溶剤に溶解し易いことからこのものを使用することが好ましい。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の製造で使用されるジイソシアネート化合物(c)は、1分子中に平均約2個のイソシアネート

基を含有する化合物である。該イソシアネート化合物としては、脂肪族系ジイソシアネート化合物、脂環族系ジイソシアネート化合物、芳香族系ジイソシアネート系化合物等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。ジイソシアネート化合物(c)としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)-ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、フェニルジイソシアネート、ハロゲン化フェニルジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、オクタデシレンジイソシアネート、1, 5ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート重合体、ジフェニルメタンジイソシアネートの重合体、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体、3-フェニル-2-エチレンジイソシアネート、クメン-2, 4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-エトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、5, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、ベンジジンジイソシアネート、9, 10-アンスラセンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートベンジル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、2, 6-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネートジフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジフェニル、1, 4-アンスラセンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリレントリイソシアネート、2, 4, 4'-トリイソシアネートジフェニルエーテル、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の製造において、必要に応じて上記した成分以外に1分子中に少なくとも2個のアルコール性やフェノール性等の水酸基を含有するポリオール(d)を反応させることもできる。また、該ポリオール成分には必要に応じて1分子中に1個のエチレン性不飽

和基を含有するエチレン性不飽和基含有ポリオールも使用することができる。ポリオール(d)としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール(分子量6000以下)、トリメチレングリコール、ポリプロピレングリコール(分子量6000以下)、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブタジオール、1, 4-ブタジオール、1, 5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ヘキシレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ヘプタジオール、1, 10-デカンジオール、シクロヘキサンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール、4-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール、3-メチレン-1, 5-ペンタジオール、(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ブロパノール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ブタノール、5-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-ペンタノール、1-(2-ヒドロキシエトキシル)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ペンタノール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、ポリカプロラクトン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタントリオール、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、3-(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 2-プロパンジオール、3-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1, 2-プロパンジオール、6-(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 2-ヘキサンジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、マニトール、グルコースなどがあげられる。また、上記したエチレン性不飽和基含有ポリオールとしては、例えば、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルジモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソシアヌレートモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。本発明の感光性樹脂組成物で使用する不飽和基含有ウレタン樹脂(A)は、上記した成分(a)～(c)及び必要に応じて(d)を配合し、從来から公知のイソシアネート基と水酸基との反応条件によって製造することができる。該反応において、これらの成分を溶解もしくは分散し、且つこれらの反応を阻害

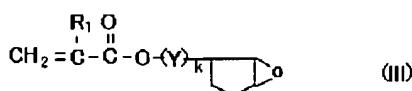
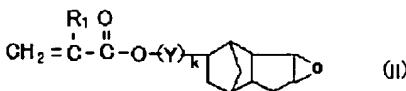
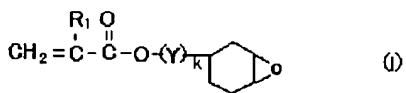
しない不活性な有機溶剤溶媒を必要に応じて使用することができる。該有機溶剤溶媒としては、例えば、上記した炭化水素系、ケトン系、エステル系等と同様のものを使用することができる。イソシアネート基と水酸基との反応は、通常、約20～約250℃、特に約50～200℃の範囲で約10分間～約24時間、特に約20分間～約10時間の範囲で反応させることができが好ましい。また、該反応において、必要に応じてイソシアネート基と水酸基との公知の反応触媒、例えば、オレイン酸鉛、テトラブチルスズ、三塩化アンチモン、トリフェニルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、テトラ-n-ブチル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、オクチル酸スズ、ジブチルチングラウレート、ジブチルチングニアセテート、1,4-ジアザ[2,2,2]ビシクロオクタノン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。該触媒は、通常、(a)～(d)成分の総合計量固形分100重量部に対して約0.01～10重量部、好ましくは約0.1～5重量部の範囲で使用することができる。また、上記した成分(a)～(c)及び必要に応じて配合する(d)成分の配合割合は、最終的に得られる不飽和基含有ウレタン樹脂(A)が上記した酸価、不飽和度及び数平均分子量の範囲に入るように適宜配合すれば良いが、上記各成分(a)～(d)の総合計量固形分を基準として、(a)成分が約5～約50重量%、好ましくは約10～約40重量%、(b)成分が約3～約50重量%、好ましくは約5～約30重量%、(c)が約5～約60重量%、好ましくは約10～約50重量%、(d)が約0～約50重量%、好ましくは約0～約40重量%の範囲である。また、上記した成分(a)～(c)及び必要に応じて(d)を反応させて得られる樹脂がイソシアネート基を有する場合には、必要に応じて水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと反応させて、該樹脂の分子鎖末端にエチレン性不飽和基を導入することができる。上記した水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、アリルアルコール、ブタンジオールモノアクリレート、ブタンジオールモノメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、クロチルアルコール、プロピレングリコールモノアクリレート等が挙げられる。また、上記した以外にもグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとモノカルボン酸化合物(例えば、酢酸、プロピオン酸、クロトン酸など)との付加物、(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物(例えば、エピクロロヒドリン、フェニルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、下記一般式(I)、(II)及び(III)等)との付加物なども使用することができる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、上記した成分(a)～(c)及び必要に応じて(d)を反応させて得られる樹脂が水酸基を有する場合には、必要に応じてイソシアネート基含有エチレン性不飽和モノマーと反応させて、該樹脂の分子鎖末端にエチレン性不飽和基を導入することができる。

10

該イソシアネート基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、イソシアノ酸エチルメタクリレート、ジイソシアネート化合物の1個のイソシアネート基に水酸基とエチレン性不飽和基を有する单量体を付加させて得られる付加物(例えば、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシエチルメタクリレートとのモノアダクト等)が挙げられる。更に、上記した成分(a)～(c)及び必要に応じて(d)を反応させて得られる樹脂のカルボキシル基の一部とエポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーと反応させて、該樹脂中にエチレン性不飽和基を導入することができる。該エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドや下記一般式(I)、(II)及び(III)等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。

【0005】

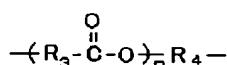
【化1】



【0006】上記した一般式中(I)、(II)及び(III)において、R₁は水素原子又はメチル基を表し、kは0～10の整数を表し、Yは

【0007】

【化2】



【0008】で示される2価の基を表し、R₂は炭素数1～10の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、R₃は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、nは0～10の整数である。上記した一般式中(I)、(II)及び(III)において、特にkが1のもの、nが0でR₃が炭素数1～4のもの、nが1でR₂が炭素

50

数1～5でR₃が炭素数1～4のものが好ましい。かくして得られた不飽和基含有ウレタン樹脂(A)は、酸価が20～300mg KOH/g、好ましくは30～100mg KOH/g、不飽和度が0.2～5.0モル/kg、好ましくは0.7～5.0モル/kg、数平均分子量が400～100000、好ましくは400～50000の範囲内である。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の酸価が20mg KOH/g未満になると現像性が低下し、他方、300mg KOH/gを越えると光硬化膜の水溶性が高くなるために現像時にレジストパターンが流されてレジスト膜が形成できなくなるといった欠点がある。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の不飽和度が0.2モル/kg未満になると、感光性が悪く、塗膜が硬化するのに長時間光照射する必要があり、他方、5.0モル/kgを越えると不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の熱安定性が悪くなるため樹脂の合成時や貯蔵時にゲル化しやすくなるといった欠点がある。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の数平均分子量が400未満になると塗装した塗膜が脆くなり、他方、数平均分子量が100000を越えると現像時に膜残りなどが生じるといった欠点がある。本発明の感光性樹脂組成物で使用される光重合開始剤(B)は従来から公知のものを特に制限なし使用することができる。具体的には、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシ fosfinオキサイド、ベンゾフェノン、O-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロ)-S-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、鉄-アレン錯体、チタノセン化合物などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらの光重合開始剤は単独もしくは2種類以上を混合して使用できる。その配合量は、前記した不飽和基含有ウレタン樹脂(A)100重量部(固体分)に対して約0.1～約10重量部、特に約0.2～約8重量部の範囲が好ましい。本発明の感光性樹脂組成物において、光重合開始剤(B)による光重合反応を促進させるため、必要に応じて光増感促進剤を光重合開始剤(B)と併用してもよい。併用し得る光増感促進剤としては、例えば、ト

リエチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の3級アミン系、トリフェニルホスフィン等のアルキルfosfin系、β-チオジグリコール等のチオエーテル系、などが挙げられる。これらの光増感促進剤はそれぞれ単独もしくは2種類以上を混合して使用できる。光増感促進剤の配合量は、前記した不飽和基含有ウレタン樹脂(A)100重量部(固体分)に対して約0.1～約10重量部、特に約0.2～約8重量部の範囲が好ましい。更に、本発明の感光性樹脂組成物において、光重合開始剤(B)と組み合わせて増感色素を併用することもできる。具体例としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系などの色素が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。増感色素の配合量は、前記した不飽和基含有ウレタン樹脂(A)100重量部(固体分)に対して約0.1～約10重量部、特に約0.2～約8重量部の範囲が好ましい。本発明の感光性樹脂組成物において、光硬化性や硬化膜の機械強度などの性能を向上させるために不飽和基含有ウレタン樹脂(A)以外の従来から公知の重合性不飽和基含有樹脂や重合性不飽和モノマーなどを必要に応じて使用することができる。上記した重合性不飽和基含有樹脂としては、例えば、水酸基含有ポリエステル樹脂に(メタ)アクリル酸を縮合反応させた樹脂、不飽和基含有エポキシ樹脂及び不飽和基含有アクリル樹脂などが挙げられる。上記した重合性不飽和基含有モノマーとしては、例えば、下記した1分子中に1～3個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーが挙げられる。1分子中に1個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーとして、例えば、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキセニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、タル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アロニックスM110(東亞合成株式会社製、商品名)、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドブチルエーテル、アクリロイルモルロリン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。1分子中に2個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジェチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリクロロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフエート、カヤラッドHX-220、同左620、同左R-604、同左MANDA(以上、日本化薬株式会社製、商品名)などが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。1分子中に3個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーとして、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。上記したその他の樹脂やモノマーは不飽和基含有ウレタン樹脂(A)100重量部に対して約100重量部以下の範囲で配合することができる。本発明の感光性樹脂組成物には、耐熱性、密着性、硬度などの特性向上する目的で、硫酸バリウム、無定形シリカ、タルク、クレー、雲母粉等の公知慣用の

無機充填剤が配合できる。更に、本発明の感光性樹脂組成物には、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の公知慣用の重合禁止剤、微粉シリカ、ベントン、モンモリノサイト等公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および/または、レベリング剤、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、2-アミノチアゾール、2-アミノ-4-メチルチアゾール、2,5-ジメルカプト1,3,4チアゾール等のチアゾール化合物、2-アミノ-1,3,4メチルチアジアゾール、5-アミノ-2-メルカプト1,2,4チアジアゾール、2-アミノ-5-メチル1,2,4チアジアゾール等のチジアゾール化合物、1,2,4トリアゾール、3-アミノ1,2,4トリアゾール、5-アミノ-2-メルカプト1,2,4トリアゾール、4-アミノ1,2,4トリアゾール、3-メルカプト1,2,4トリアゾール等のトリアゾール化合物、1Hテトラゾール、5-アミノ1Hテトラゾール、1-メチル-5-メルカプト1Hテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプト1Hテトラゾール等のテトラゾール化合物、ビニルトリアジン化合物及びその誘導体、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類も配合することができる。更に、本発明の感光性樹脂組成物は、上記以外にも必要に応じて染料、各種添加剤(重合禁止剤、タレ止め剤、塗面改質剤、可塑剤、難燃剤など)、架橋剤(例えば、エポキシ樹脂等)、その他の樹脂あるいは塗布を容易にするための有機溶剤などの溶媒などを添加することができる。本発明の感光性樹脂組成物は、有機溶剤系感光性樹脂組成物、無溶媒系(低溶剤系)感光性樹脂組成物及び水系感光性樹脂組成物として使用することができる。該有機溶剤系感光性樹脂組成物は、上記した成分(A)及び(B)を有機溶剤に溶解もしくは分散することによって得られる。また、無溶媒系感光性樹脂組成物は、上記した成分(a)の製造時に有機溶剤を使用しないで製造することにより製造できる。また、有機溶剤を使用して成分(a)を製造した場合には、このものを真空ポンプ等で減圧して有機溶剤の一部または全部を除去することにより、または有機溶剤を使用して成分(a)を製造し次いで水性化した樹脂組成物を真空ポンプ等で減圧して有機溶剤の一部または全部を除去することにより得られる。上記した水系感光性樹脂組成物は、有機溶剤を含有もしくは含有しない不飽和基含有ウレタン樹脂(A)に塩基性中和剤で中和し、次いで水に溶解もしくは分散することにより得られる。該水系感光性樹脂組成物において、有機溶剤を使用した場合には中和、

水希釈した後、真空ポンプ等で減圧して有機溶剤の一部または全部を除去することにより低溶剤もしくは無溶剤の水系感光性樹脂組成物を製造することができる。上記した塩基性中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、モノメチルジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。該塩基性中和剤の配合割合は、樹脂(A)の酸基に対して、約0.3～約2当量、特に約0.5～1.5当量の範囲内が好ましい。この水系感光性樹脂組成物は、通常の下記塗装方法で塗装する以外に被塗物が導電性(銅張り基板等)の場合にはアニオン電着塗装方法により塗装することができる。該アニオン電着塗装で使用されるアニオン電着塗料は、上記した水系感光性樹脂組成物を濃度(固体分濃度)3～25重量%、特に5～15重量%の範囲及びPH7～9の範囲に調整したものを浴塗料として使用することができる。アニオン電着塗料は、例えば、次のようにして被塗物である導体表面に塗装することができる。即ち、まず、浴のPHと浴濃度を上記の範囲に調整し、浴温度を約15℃～約40℃、好ましくは約15℃～約30℃に管理する。次いで、このように管理された電着塗装浴に、塗装される導体を陽極とし、浸漬、約5V～約200Vの直流電流を陰極との間で通電する。通電時間は約10秒間～約5分間が適当である。また、本発明の有機溶剤系感光性樹脂組成物、低溶剤系感光性樹脂組成物及び水系感光性樹脂組成物を支持基材に塗布して乾燥したものを作成する。ドライフィルム表面の感光性樹脂被膜は、巻き付けて貯蔵した際に該被膜と被膜もしくは被膜と支持基材とが粘着しない樹脂により形成されることが好ましい。このものとしては、樹脂の軟化温度が約10～200℃、特に15～100℃の範囲内が好ましい。本発明で使用する支持基材は、例えば、感光性樹脂層を支持基材に固定化するとともに被着物(例えば、プリント基板等)表面に対する貼り付けを容易に行うことができるよう設けられる基材である。該基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタートフィルム、アラミド、カブトン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムの何れも使用できるが、特にポリエチレンテレフタートフィルムを使用することが、コストおよび感光性ドライフィルムとしての良好な特性を得る上で最も最適であると言える。支持基材の膜厚は、通常約10μm～約5mm、特に約15μm～約500μmの範囲内が好ましい。また、これら支持基材上に上記した感光性樹脂組成物をローラー法、スプレー法、シルクスクリーン法等にて塗布もしくは印刷することによって、感光性樹

脂ドライフィルムを製造することができる。勿論、該感光性樹脂組成物の被膜の基材からの剥離性を高めるために基材に予め離型剤(シリコーン、ワックス等)を支持基材に塗布しても構わない。感光性樹脂層の膜厚は、通常10μm～200μm、特に15μm～150μmの範囲内が好ましい。支持基材表面に塗布もしくは印刷した樹脂組成物は、基板等に熱ラミネートして貼り付けることができる。ドライフィルムを基板に貼付けした後、該基材を剥離して現像される。本発明の感光性樹脂組成物は、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、エッチングレジスト材、ソルダーレジスト材、メッキレジスト材、フォトビアビルドアップ絶縁材、刷板材(平板や凸版用製版材、オフセット印刷用PS板)情報記録材料、レリーフ像作製材料、光ファイバー用被覆材等幅広い用途への使用が可能である。次に、本発明の感光性樹脂組成物を使用してレジストパターンを形成した1つの例示について説明する。該レジストパターンは、(1)基材上に本発明のフォトレジスト感光性樹脂組成物を塗装し被膜を形成する工程、(2)基材上に形成されたフォトレジスト用感光性樹脂被膜表面に所望のレジスト被膜(画像)が得られるようにレーザー光線で直接もしくは光線でネガマスクを通して感光して硬化させる工程、(3)上記(2)工程で形成されたレジスト被膜をアルカリ現像処理して基板上にレジストパターンを形成する工程により形成することができる。上記した基材としては、電気絶縁性のガラスエポキシ板、ポリエチレンテレフタートフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムやプラスチック板；これらのプラスチック板やプラスチックフィルムの表面に銅、アルミニウム等の金属箔を接着することによって、もしくは銅、ニッケル、銀等の金属又は酸化インジウム-錫(ITO)に代表される導電性酸化物等の化合物を真空蒸着、化学蒸着、メッキ等の方法で導電性被膜を形成したもの：スルーホール部を設けたプラスチック板やプラスチックフィルムの表面及びスルーホール部に導電性被膜を形成したもの：銅板等の金属板：パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板等が挙げられる。上記塗装(1)工程において感光性樹脂組成物が、有機溶剤系、水系の場合は、基板の表面にスプレー塗装、静電塗装、スピンドル塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、カーテンフロー塗装、シルク印刷等の手段により塗装し、必要に応じてセッティング等を行って、約50～130℃の範囲の温度で乾燥を行うことにより感光性樹脂被膜を形成することができる。このようにして形成された被膜は次いで工程(2)で露光されるが、必要に応じて該被膜表面に酸素を遮断し露光による感光性被膜の硬化の阻害を防止するために従来から公知の非感光性のカバーコート層を設けることができる。露光は、パターンを描いたフィルム(フォトマスク)を介して紫外線などの活性光線を照射することで画像を形成

するフォトマスク法、あるいはレーザー光などにより、直接描画することにより画像を形成するLDI法によりレジストパターンを形成させることができる。また、感光性樹脂組成物が、電着塗料の場合は、電着塗装した後、水切り、エアーブロー等を行って、必要に応じて約50から130℃の範囲の温度で乾燥を行うことにより感光性樹脂被膜を形成することができる。上記した感光性樹脂被膜の膜厚は約0.5～100μm、特に約1～50μmの範囲が好ましい。露光工程(2)で使用する光線としては、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させるものであれば特に制限なしに従来から公知のものを使用することができる。光線としては、例えば紫外線、可視光線、レーザー光(近赤外線、可視光レーザー、紫外線レーザー等)が挙げられる。その照射量は、通常0.5～2000mJ/cm²、好ましくは1～1000mJ/cm²の範囲内が好ましい。また、光線の照射源としては、従来から使用されているもの、例えば、超高圧、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーチ灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タンゲステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源や紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できる。高出力で安定なレーザー光源として、アルゴンイオンレーザー(488nm)、あるいはYAGレーザーの第二高調波(532nm)が好ましい。現像処理(3)は、未硬化被膜の洗い出しは、通常、カセイソーダー、炭酸ソーダー、カセイカリ、アンモニア、アミン等を水に希釈した弱アルカリ水溶液が使用される。カバーコートが設けられている場合には現像処理前にこのカバーコートを取り除いておくことが好ましい。また、銅張り基材を使用した場合には、露出した銅層(非回路部分)を塩化第2鉄や塩化第2銅の水溶液でエッチングすることにより除去される。また、レジスト被膜の除去はカセイソーダ等の強アルカリや塩化メチレン等の溶剤により除去される。

【0009】

【発明の効果】 本発明の感光性樹脂組成物は各種塗装方法で塗装でき、塗装膜を加熱乾燥し、均一な感光膜を形成する。この感光膜はフォトマスク法、または、LDI法で露光すると、未露光部は弱アルカリによって現像され、また、露光部も強アルカリによって除去することができるので、従来の感光性樹脂組成物と置き換えることができる。また、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される露光部のレジスト膜の柔軟性、耐衝撃性、感度が従来のフォトレジストより大きく向上しているために、レジスト膜の欠け等が低減し、製品であるプリント基板の不良率を小さくすることができる。

【0010】

【実施例】 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は下記した実施例に限定されるもの

ではない。なお、合成例及び実施例において「部」及び「%」は重量基準である。

合成例1(実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、エピコート828EL(油化シェル株式会社製、商品名)760部、ハイドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れて攪拌し、空気を吹き込みながらアクリル酸288部を110℃で1時間かけて滴下し、さらに8時間その温度を保持し反応させ、不飽和基含有ジオールの溶液を得た。さらに空気を吹き込みながらこの溶液にジメチロールプロピオン酸268部、イソホロンジイソシアネット666部を添加して攪拌し、100℃で8時間保持し反応させる。イソシアネット基の残存がほとんど認められなくなったのを確認した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル820部を入れ冷却し、カルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂(酸価57mgKOH/g:不飽和度2.0モル/kg:数平均分子量1980)の溶液を得た。

合成例2(実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、セロキサイド2021(ダイセル株式会社製、商品名)260部、ハイドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れて攪拌し、空気を吹き込みながらメタクリル酸172部を110℃で1時間かけて滴下し、さらに8時間その温度を保持し反応させ、不飽和基含有ジオールの溶液を得た。さらに空気を吹き込みながらこの溶液にジメチロールプロピオン酸402部、エチレングリコール62部、トリレンジイソシアネット1044部を添加して攪拌し、100℃で3時間反応させた後、その温度で2-ヒドロキシエチルアクリレート232部を添加し、5時間反応させる。イソシアネット基の残存がほとんど認められなくなったのを確認した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル950部を入れ冷却し、カルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂(酸価77mgKOH/g:不飽和度1.8モル/kg:数平均分子量2170)の溶液を得た。

合成例3(実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、デナコールEX-201(ナガセ化成工業社製、商品名)472部、ハイドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れて攪拌し、空気を吹き込みながらアクリル酸288部を110℃で1時間かけて滴下し、さらに8時間その温度を保持し反応させ、不飽和基含有ジオールの溶液を得た。さらに空気を吹き込みながらこの溶液にジメチロールプロピオン酸268部、ポリエチレングリコール(分子量600)1200部、ヘキサメチレンジイソシアネット840部を添加して攪拌し、100℃で3時間反応させた後、その温度でイソシアノ酸エチルメタクリレート310部を添加し、5時間反応させる。イソシアネット基の残存がほとんど認められなくなったのを確認した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル1770部を入れ冷却し、カルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂(酸価33m

g KOH/g ；不飽和度1.8モル/kg；数平均分子量338
0) の溶液を得た。

合成例4 (実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、セロキサイド2021 (ダイセル株社製、商品名、エポキシ樹脂) 260部、ハイドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れ攪拌し、空気を吹き込みながらメタクリル酸172部を110°Cで1時間かけて滴下し、更に8時間熟成して不飽和基含有ジオール溶液を得た。次いで空気中の存在下で得られた溶液にジメチロールプロピオン酸402部、エチレンギリコール62部、トリレンジイソシアネート1044部を添加し攪拌を行い100°Cで3時間反応させた。続いて2-ヒドロキシエチルアクリレート232部を滴下して100°Cで5時間反応させ、更にイソシアネート基がほとんど認められなくなったのを確認したのち、グリジルメチルメタクリレート142部を100°Cで30分かけて滴下し、その後5時間同温度で熟成させた。得られた溶液にプロピレンギリコールモノメチルエーテル1040部を入れ冷却して、カルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂 (酸価48mg KOH/g；不飽和度2.2モル/kg；数平均分子量2310) の溶液を得た。

合成例5 (比較例)

メチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート21部、アクリル酸39部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において、110°Cに保持したプロピレンギリコールモノメチルエーテル90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部およびプロピレンギリコールモノメチルエーテル12部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂 (酸価155) 溶液を得た。次に、この溶液にグリジルメタクリレート50部、ハイドロキノン0.12部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド0.6部を加え、空気を吹き込みながら110°Cで5時間反応させて光硬化性樹脂 (酸価約69mg KOH/g；不飽和度2.30モル/kg；ガラス転移温度 (Tg点) 20°C；数平均分子量約20,000) の溶液を得た。

合成例6 (比較例)

トリレンジイソシアネート1044部、ポリプロピレンギリコール (分子量400) 800部及びジメチロールプロピオン酸402部を4つ口フラスコに入れて攪拌し、100°Cで2時間保つた後、冷却して80°Cにする。80°Cでハイドロキノンモノメチルエーテル1部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート260部を入れ、空気を吹き込みながら攪拌して5時間保つ。イソシアネート基の残存がほとんど認められ

なくなつたのを確認した後、プロピレンギリコールモノメチルエーテル1670部を入れて冷却し、カルボン酸基含有不飽和ポリウレタン樹脂 (酸価67mg KOH/g；不飽和度0.80モル/kg；数平均分子量約2500) の溶液を得た。

実施例1 (液状レジスト)

合成例1で製造した樹脂溶液167部にイルガキュア-907 (チバガイギー社製、商品名) 5部及びジエチルチオキサントン2部をプロピレンギリコールモノメチルエーテ

- 10 ル10部に溶解した溶液を添加し、固形分含有率が55%になるように、プロピレンギリコールモノメチルエーテルを加え、液状レジストを得た。この液状レジストを用いて厚さ0.27mm (ガラスエポキシ厚0.20mm、銅厚0.035mm×2) の銅張積層板に乾燥膜厚15μmになるようにバーコーターで塗装し、80°Cで10分間乾燥し、未硬化膜タック性 (指で膜を押さえて粘着するかしないかを調べた。以下同様の意味を示す) はなかった。ついで、プリント基板パターン用ネガフィルムを真空装置でこの塗板と密着させ、3kWの超高压水銀灯を用いて、 150mJ/cm^2 20 照射した。次に、未露光部を30°C、1重量%炭酸ソーダ水溶液で30秒間洗いだし現像を行った。ローラー搬送によるパターンの破損 (現像ローラー搬送破損性、搬送後の膜状態を調べた。以下同様の意味を示す) はなかつた。さらに、この板を腕曲状に90度折り曲げレジスト画線 (折り曲げ性、以下同様の意味を示す) の状態を調べたところ、膜折れや剥がれなどが多く、付着が良く、良好な状態を保っていた。また、デュポン式衝撃試験 (デュポン式衝撃試験：直径15mmの半球形の300gの重りを10cmの高さから板の上に落下させ、衝撃による膜の状態を調べる。以下同様の意味を示す) で衝撃に対する強さを調べたところ、レジスト画線には折れ、剥がれなく、良好な状態を保っていた。その後板を平らに戻し、塩化第2銅によるエッチング処理、レジスト膜を50°C、5重量%カセイソーダ液で脱膜 (脱膜後パターン状態、以下同様の意味を示す) し、プリント配線板を得た。また、 150mJ/cm^2 30 照射したときの21段ステップタブレットフィルムによる露光感度 (以下同様の意味を示す) は8段であり、感度も良好であった。

実施例2～5及び比較例1、2 (液状レジスト)

- 40 表1の配合で実施例1と同様にして液状レジストを作成し、バーコーター塗装したレジスト膜厚15μmの塗板を実施例1と同様にしてネガフィルムを介して露光、現像した後、実施例と同様の試験で評価した。結果をまとめ表1に示す。

【0011】

【表1】

		実験例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
配 合	合成例1の樹脂溶液	167						
	合成例2の樹脂溶液		167					
	合成例3の樹脂溶液			167		167		
	合成例4の樹脂溶液				167			
	合成例5の樹脂溶液						167	
(合計)	合成例6の樹脂溶液							167
	トリエレングリコールジアクリレート					5		
	イルガキュア-907	5	5	5	5	5	5	5
	ジエチルチオキサンドン	2	2	2	2	2	2	2
	ブロヒングリコールモノメチルエーテル	10	10	10	10	10	10	10
膜 性 能	固体分濃度(%)	66	66	66	66	66	66	66
	未硬化摸タック性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	現像ローラー搬送破損性	なし	なし	なし	なし	なし	膜折れ	なし
	折曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好	ヒビ割れ	良好
	デュポン式衝撃試験	良好	良好	良好	良好	良好	ヒビ割れ	良好
20	露光感度(段)	8	7	7	8	8	8	3
	エッチング、脱膜後パターン状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	断線

【0012】実施例6（ドライフィルム）

実施例1で使用した液レジストをポリエチレンテレフタレート（厚さ100μm）表面にバーコーターで乾燥膜厚が15μmになるように塗装し、80°Cで10分間乾燥し、タックのないドライフィルムを得た。次いで、100°Cに加熱した厚さ0.27mm（ガラスエポキシ厚0.20mm、銅厚0.035mm×2）の銅張積層板にラミネートし、ポリエチレンテレフタレートを剥離し、銅張積層板表面に感光性被膜を形成した。更に、3kWの超高圧水銀灯を用いて、150mJ/cm²照射した。次に、未露光部を30°C、1重量%炭酸ソーダ溶液で30秒間洗いだし現像を行った。ローラー搬送によるパターンの破損はなかった。さらに、この板を腕曲状に90度折り曲げレジスト画線の状態を調べたところ、膜折れや剥がれなどがなく、付着が良く、良好な状態を保っていた。また、デュポン式衝撃試験で衝撃に対する強さを調べたところ、レジスト画線には折れ、剥がれもなく、良好な状態を保っていた。その後板を平らに戻し、塩化第2銅によるエッチング処理、レジスト膜を50°C、5重量%カセイソーダ液で脱膜し、プリント配線板を得た。また、150mJ/cm²照射したときの21段ステップタブレットフィルムによる露光感度は8段であり、感度も良好であった。

実施例7（ドライフィルム）

実施例2で使用した液レジストをポリエチレンテレフタレート（厚さ100μm）表面にバーコーターで乾燥膜厚が15μmになるように塗装し、80°Cで10分間乾燥し、タックのないドライフィルムを得た。次いで、100°Cに加熱した厚さ0.27mm（ガラスエポキシ厚0.20mm、銅厚0.035mm×2）の銅張積層板にラミネートし、ポリエチレンテレフタレートを剥離し、銅張積層板表面に感光性被膜を形成した。更に、3kWの超高圧水銀灯を用いて、150mJ/cm²照射した。次に、未露光部を30°C、1重量%炭酸ソーダ溶液で30秒間洗いだし現像を行った。ローラー搬送によるパターンの破損はなかった。さらに、この板を腕曲状に90度折り曲げレジスト画線の状態を調べたところ、膜折れや剥がれなどがなく、付着が良く、良好な状態を保っていた。また、デュポン式衝撃試験で衝撃に対する強さを調べたところ、レジスト画

線には折れ、剥がれもなく、良好な状態を保っていた。その後板を平らに戻し、塩化第2銅によるエッチング処理、レジスト膜を50°C、5重量%カセイソーダ液で脱膜し、プリント配線板を得た。また、150mJ/cm²照射したときの21段ステップタブレットフィルムによる露光感度は8段であり、感度も良好であった。

実施例8（ドライフィルム）

20 実施例3で使用した液レジストをポリエチレンテレフタレート（厚さ100μm）表面にバーコーターで乾燥膜厚が15μmになるように塗装し、80°Cで10分間乾燥し、タックのないドライフィルムを得た。次いで、100°Cに加熱した厚さ0.27mm（ガラスエポキシ厚0.20mm、銅厚0.035mm×2）の銅張積層板にラミネートし、ポリエチレンテレフタレートを剥離し、銅張積層板表面に感光性被膜を形成した。更に、3kWの超高圧水銀灯を用いて、150mJ/cm²照射した。次に、未露光部を30°C、1重量%炭酸ソーダ溶液で30秒間洗いだし現像を行った。ローラー搬送によるパターンの破損はなかった。さらに、この板を腕曲状に90度折り曲げレジスト画線の状態を調べたところ、膜折れや剥がれなどがなく、付着が良く、良好な状態を保っていた。また、デュポン式衝撃試験で衝撃に対する強さを調べたところ、レジスト画

30 線には折れ、剥がれもなく、良好な状態を保っていた。その後板を平らに戻し、塩化第2銅によるエッチング処理、レジスト膜を50°C、5重量%カセイソーダ液で脱膜し、プリント配線板を得た。また、150mJ/cm²照射したときの21段ステップタブレットフィルムによる露光感度は8段であり、感度も良好であった。

実施例9（ドライフィルム）

40 実施例4で使用した液レジストをポリエチレンテレフタレート（厚さ100μm）表面にバーコーターで乾燥膜厚が15μmになるように塗装し、80°Cで10分間乾燥し、タックのないドライフィルムを得た。次いで、100°Cに加熱した厚さ0.27mm（ガラスエポキシ厚0.20mm、銅厚0.035mm×2）の銅張積層板にラミネートし、ポリエチレンテレフタレートを剥離し、銅張積層板表面に感光性被膜を形成した。更に、3kWの超高圧水銀灯を用いて、150mJ/cm²照射した。次に、未露光部を30

50 を用いて、150mJ/cm²照射した。次に、未露光部を30

℃、1重量%炭酸ソーダ溶液で30秒間洗いだし現像を行った。ローラー搬送によるパターンの破損はなかった。さらに、この板を腕曲状に90度折り曲げレジスト画線の状態を調べたところ、膜折れや剥がれなどがなく、付着が良く、良好な状態を保っていた。また、デュポン式衝撃試験で衝撃に対する強さを調べたところ、レジスト画*

* 線には折れ、剥がれがなく、良好な状態を保っていた。その後板を平らに戻し、塩化第2銅によるエッチング処理、レジスト膜を50℃、5重量%カセイソーダ液で脱膜し、プリント配線板を得た。また、150mJ/cm²照射したときの21段ステップタブレットフィルムによる露光感度は8段であり、感度も良好であった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA13 AB15 AC01 AC08
AD01 BC14 BC66 BC81 BC85
BC86 BC92 EA04 FA07 FA10
FA17
4J027 AG03 AG04 AG09 AG10 AG13
AG14 AG23 AG24 AG25 AG27
AG28 BA04 BA05 BA08 BA09
BA12 BA14 BA19 BA24 CA14
CA25 CA32 CC05 CD10
5E314 AA27 AA32 AA38 CC01 CC15
FF05 FF19 GG24